庁 JAPAN PATENT OFFICE

28. 1. 2004

RECEIVED

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 6月11日

11 MAR 2004 **WIPO**

出 願 番 Application Number:

特願2003-166015

[ST. 10/C]:

[JP2003-166015]

出 人 Applicant(s):

三菱電機株式会社

石川島播磨重工業株式会社

PRIORITY

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 2月27日



【書類名】

特許願

【整理番号】

546822JP01

【提出日】

平成15年 6月11日

【あて先】

特許庁長官 殿

【国際特許分類】

C23C 26/00

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会

社内

【氏名】

後藤 昭弘

【発明者】

【住所又は居所】

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会

社内

【氏名】

秋吉 雅夫

【発明者】

【住所又は居所】

東京都西東京市向台町三丁目5番1号 石川島播磨重工

業株式会社内

【氏名】

落合 宏行

【発明者】

【住所又は居所】

東京都西東京市向台町三丁目5番1号 石川島播磨重工

業株式会社内

【氏名】

渡辺 光敏

【発明者】

【住所又は居所】

東京都西東京市向台町三丁目5番1号 石川島播磨重工

業株式会社内

【氏名】

古川 崇

【特許出願人】

【識別番号】

000006013

【氏名又は名称】 三菱電機株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000000099

【氏名又は名称】 石川島播磨重工業株式会社

【代理人】

【識別番号】

100102439

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮田 金雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100092462

【弁理士】

【氏名又は名称】 高瀬 彌平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011394

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】

明細書

【発明の名称】 放電表面処理用電極及び放電表面処理装置並びに放電表面処

理方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属粉末または金属の化合物の粉末、或いはセラミックスの 粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中において電極とワークの間に パルス状の放電を発生させ、そのエネルギにより、ワーク表面に電極材料あるい は電極材料が放電エネルギにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面 処理において、

電極材料として粒径の平均値 1 µ m以下の粉末を使用したことを特徴とする放電 表面処理用電極。

【請求項2】 金属粉末または金属の化合物の粉末、或いはセラミックスの 粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中において電極とワークの間に パルス状の放電を発生させ、そのエネルギにより、ワーク表面に電極材料あるい は電極材料が放電エネルギにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面 処理において、

電極材料として粒径の平均値 1 µ m以下の粉末を所定量以上使用したことを特徴 とする放電表面処理用電極。

【請求項3】 圧粉体電極を構成する粉末として、Co粉末、Co合金粉末 、Mo粉末、Cr粉末、W粉末、Zr粉末、Ta粉末、Ti粉末、V粉末、Nb 粉末の何れかを含むことを特徴とする請求項1または2に記載の放電表面処理用 電極。

【請求項4】 粒径の平均値1μm以下の粉末を圧縮成形した圧粉体からな る電極と、

この電極とワークとの間にパルス状の放電を発生させるパルス電源装置と、 を有し、上記電極とワークとの距離が適切な距離に保たれた状態で、該電極と該 ワークの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギにより、ワーク表面に電 極材料あるいは電極材料が放電エネルギにより反応した物質からなる被膜を形成 することを特徴とする放電表面処理装置。

【請求項5】 放電は、加工液が満たされた加工槽内、或いは気体供給手段により所定の気体が供給される雰囲気中で行われることを特徴とする請求項4に記載の放電表面処理装置。

【請求項6】 パルス電源装置は、放電パルス幅20μs以下、ピーク電流 値30A以下を供給することを特徴とする請求項4に記載の放電表面処理装置。

【請求項7】 電極は、金属粉末または金属の化合物の粉末、或いはセラミックスの粉末であることを特徴とする請求項4に記載の放電表面処理装置。

【請求項8】 電極を構成する粉末として、粒径の平均値1μm以下の粉末を所定量以上混入したことを特徴とする請求項4に記載の放電表面処理装置。

【請求項9】 粒径の平均値1μm以下の粉末を圧縮成形した圧粉体からなる電極と、ワークとの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギにより、ワーク表面に電極材料あるいは電極材料が放電エネルギにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理方法。

【請求項10】 放電は、加工液が満たされた加工槽内、或いは気体供給手段により所定の気体が供給される雰囲気中で行われることを特徴とする請求項9 に記載の放電表面処理方法。

【請求項11】 電極及びワークとの間に、放電パルス幅20μs以下、ピーク電流値30A以下を供給することを特徴とする請求項9に記載の放電表面処理方法。

【請求項12】 電極は、金属粉末または金属の化合物の粉末、或いはセラミックスの粉末であることを特徴とする請求項9~11に記載の放電表面処理方法。

【請求項13】 電極を構成する粉末として、粒径の平均値1 μ m以下の粉末を所定量以上混入したことを特徴とする請求項9 に記載の放電表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属粉末または金属の化合物の粉末、あるいは、セラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体電極を電極として、電極とワークの間にパルス状の放電

を発生させ、そのエネルギにより、ワーク表面に電極材料あるいは電極材料が放電エネルギにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来の放電表面処理は、常温での耐磨耗に主眼をおいており、TiC(炭化チタン)などの硬質材料の被膜を形成していた。

しかしながら、近年、金属材料をワーク表面に緻密に厚く盛る技術への要求が高 まっている。

高温環境下での耐磨耗性能、あるいは、潤滑性能を持った被膜に対する要求が強くなっており、その一例として図5に示す航空機用ガスタービンエンジンのタービンブレードの場合について説明する。

図に示されるように、タービンブレードは複数のブレードが接触して固定されて おり軸(図示しない)の回りを回転するように構成されている。

このプレード同士の接触部分が、プレードが回転した際に高温環境下で激しく擦られたりたたかれたりする。

このようなタービンブレードが使用されるような高温環境下(700℃以上)においては、通常の常温において用いられる対磨耗被膜、あるいは、潤滑作用を持つ被膜は高温環境下における酸化のためほとんど効果がなく、高温で潤滑性のある酸化物を生成する金属を含んだ合金材料の被膜(厚膜)を溶接・溶射などの方法により形成している。

これらの方法は、人手による熟練作業が要求される、ワークへの集中的な入熱があるため(溶接の場合)に変形や割れなどが生じやすい、等の問題が多く、これらに変わる被膜形成技術が必要とされていた。

[0003]

一方、パルス状の放電によりワーク表面に被膜を形成する方法(以下、放電表面処理)が、特許第3227454号公報などに開示されている。

従来の放電表面処理は、常温での耐磨耗に主眼をおいており、TiC(炭化チタン)などの硬質材料の被膜を形成していた。

しかしながら、近年、常温での耐磨耗を目的とした硬質つセラミックス被膜だけでなく、100μm程度以上の厚膜形成に対する要求が強くなっている。

[0004]

【特許文献1】 特許第3227454号公報

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

近年、人手による熟練作業を必要とすることなく、ライン化できる放電表面処理を用いて、常温での耐磨耗を目的とした硬質つセラミックス被膜だけでなく、100μm程度以上の厚膜形成に対する要求が強くなっている。

しかしながら、特許第3227454号公報に示された電極製造方法では、薄膜の形成を主な対象としていたため、高温環境下での耐磨耗性能、あるいは、潤滑性能を持った被膜を形成することはできず、また、単純に粉末の圧縮成形の際に電極の硬さを均一に成形することについて考慮されておらず、電極自体の硬さにばらつきが生じる場合がある。

[0006]

放電表面処理による厚膜の形成では、電極側からの材料の供給とその供給された材料のワーク表面での溶融の仕方が被膜性能に最も影響を与える。

この電極材料の供給に影響を与えるのが電極の強度すなわち硬さである。

特許第3227454号公報に示された技術を用いて薄膜を形成する際には、形成される被膜が薄いため、多少電極硬さが均一でなくとも被膜にはほとんど影響を与えない。

しかしながら、このような電極の強度が均一でない電極を用いて厚膜の放電表面処理を行った場合、表面処理の際に使用する電極の場所によって被膜の形成速度、被膜の性質がばらついたりして、一定品質の表面処理が行えないといった問題が生じてしまう。

これは、厚膜形成には、大量の電極材料を処理範囲に均一に供給することではじめて厚みの一定な被膜ができるためであると考えられる。

[0007]

本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、均一な硬さを持

ち、放電表面処理時に均一で十分緻密な被膜を形成することができる電極を得る ものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】

第1の発明に係わる放電表面処理用電極は、金属粉末または金属の化合物の粉末、或いはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギにより、ワーク表面に電極材料あるいは電極材料が放電エネルギにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理において、電極材料として粒径の平均値1μm以下の粉末を使用したものである。

[0009]

【発明の実施の形態】

本実施の形態における放電表面処理にて厚膜形成に要求される機能としては、 高温環境下での耐磨耗性、潤滑性などがあり、高温環境下でも使用される部品な どへの転用が行える技術を対象とする。

このような厚膜の形成のためには、従来の如く硬質セラミックスを形成するためのセラミックスを主成分とした電極とは異なり、金属成分を主成分とした粉末を 圧縮成形しその後場合によっては加熱処理を行った電極を使用する。

なお、放電表面処理により厚膜を形成するためには、放電のパルスにより電極材料を多量にワーク側に供給するため、電極の硬さをある程度低くするなど、電極の材質や硬さ等所定の特徴を電極に持たせる必要がある。

[0010]

発明者らの研究により、金属成分を主成分とした電極硬さを均一にするための方法として、電極成分として使用する粉末の粒径を 3μ m以下、あるいは、粒径 3μ m以下の粉末を所定量混合にすればよいことが明らかとなっている。

これは、粉末をプレスにより圧粉体とする際に粒径が大きい場合、例えば、6 μ m程度の場合には圧粉体の外周部分が金型から強く押されたり擦られたりして硬くなるのに対し、粉末の粒径が小さくなるとそのような現象が起きなくなるためであると考えられる。



電極成分として使用する粉末の粒径を 3μ m以下、あるいは、粒径 3μ m以下の粉末を所定量混合にすることにより、電極の硬さのばらつき、さらには、形成された被膜のばらつきは少なくなったが、被膜には、空隙が多数存在していた。図6は、粒径 6μ mと 1μ mのCoベースの金属粉末を4:1で混合した粉末を使用した電極により、図7のようなプロセスにより形成した被膜の断面写真である。

図6に示されるように、被膜が形成できてはいるが、空間が多くその割合は10%程度あり、このような電極ではまだ十分に緻密な厚膜が形成できるとは言いがたい。

なお、加工条件をどのように変えても、粒径が大きい場合には、ある程度以上緻密にならないことが、発明者らの実験により見出された。

[0012]

なお、本発明では、金属を主成分とする被膜、あるいは、厚膜を形成することを主な目的としており、電極も金属を主成分とする材料を用いる場合を主に想定している。

ただし、金属の被膜を形成するためには、必ずしも電極の材料が金属そのものである場合ばかりではなく、例えば、金属の水素化物などのように、金属の化合物ではあるが、材料に熱が加わって被膜になる際には金属と同等の状態になるような金属化合物でもよい。

[0013]

実施の形態1.

本実施の形態における放電表面処理用電極製造方法について説明する。

図1は、第一の実施の形態の放電表面処理用電極製造のためのプロセスである

図において、1は平均粒系 1μ m以下Co(コバルト)粉末、2は金型の上パンチ、3は金型の下パンチ、4は金型のダイである。

[0014]

図1に示す電極の製作の工程は以下の通りである。

まず、Co粉末1を金型に入れてパンチにより所定の圧力をかけてプレスする。 所定のプレス圧を粉末にかけることで、粉末はかたまり圧粉体となる。

プレスの際に粉末内部へのプレス圧力の伝わりを良くするために粉末にパラフィンなどのワックスを重量比で1%から10%程度混入すると成形性を改善することができる。

しかし、電極内のワックスの残留量が多くなるほど放電表面処理時の電気伝導度が悪くなるため、ワックスを混入した際には後の工程でワックスを除去することが望ましい。

圧縮成形された圧粉体は、圧縮により所定の硬さ、導電性が得られていればそのまま放電表面処理用の電極として使用することができるが、加熱することで強度を増し、電気抵抗を下げることができるため、加熱しつつ1時間程度保持すればよい。

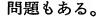
なお、加熱により、白墨程度の硬さにして放電表面処理用電極とすることが取り扱いの点からも望ましく、また、圧縮成形の際にワックスを混入した場合には、電極を加熱してワックスを除去する必要がある。

[0015]

発明者らの研究により、放電表面処理用の電極材料の粉末粒径を大きくした場合と小さくした場合において、被膜の成形について、以下のような事実が明らかとなってきた。

粒径が小さい粉末で成形した電極を用いて被膜形成を行う場合には、エネルギーの小さな放電パルスで緻密な被膜が形成できる。(逆に粒径が小さい粉末で成形した電極を用いて被膜形成を行う場合にエネルギーの大きな放電パルスで被膜成形を行うと、被膜に空間が増えたり、被膜内にクラックが入ったりする問題が生じる。)

粒径が大きな粉末で成形した電極を用いて被膜形成を行う場合には、エネルギーの大きな放電パルスを用いないと被膜が形成できず、エネルギーの小さな放電パルスを用いると粉末が十分に溶融していないボロボロの被膜しか形成できない。エネルギーの大きな放電パルスでは被膜が形成できるが、粒径が大きく、放電パルスのエネルギーが大きいため、被膜内の空間は多く、被膜内にクラックが入る



[0016]

すなわち、放電表面処理により緻密な被膜を形成するためには、小さな粒径の 粉末で成形された電極を用いて比較的小さなエネルギーの放電パルスにより被膜 成形を行うことが望ましいことがわかった。

[0017]

以下で説明する放電パルスについては図2で定義する。

電圧は、ワーク側からみて電極側がマイナスとなる極性の場合を電圧波形グラフ のプラス側としている。

電流は、図中の矢印の向きに電流が流れる方向を、電流波形グラフのプラス側としている。

図2は概略電流パルスが矩形波の場合の図であるが、他の波形の場合も同様に論じることができるのはいうまでない。

図2のような矩形波の場合には、放電パルスのエネルギーは概略、放電パルス幅 teとピーク電流値ieとの積で比較することができる。

[0018]

さて、発明者らの研究により、電極の成分の粉末径により、形成される被膜の空間率、すなわち、被膜の中で材料が詰まっていない部分の割合に限界があることがわかってきた。

電極の構成要因、例えば、粉末の粒径、粉末の材質、などにより最も緻密な被膜を形成できる放電の条件は異なるが、概略、図3のように、電極の粒径と被膜の空間率との関係は、粒径が小さくなるに従い空間率が低下するという関係を示している。

その中でも、粒径が 1μ m以下あたりから被膜の緻密度が増し、空間のほとんど存在しない被膜を形成できるようになることがわかった。

これは粒径が小さくなると、小さなエネルギーの放電パルスにより材料を十分溶融できるようになり、電極材料が小さな溶融した金属の粒となってワークに到着するため、隙間の少ない堆積が可能になるためと考察できる。

[0019]

図4に粒径0.7μmのCo系合金粉末を使用して製造した電極により形成した被膜の断面写真を示す。

材質はCr(クロム)、Ni(ニッケル)、W(タングステン)などを含んだCoベースの合金である。

図4の被膜はCo合金の電極を用いて形成したが、Co粉末からなる電極でも同様の結果を得ることができる。

このときの放電パルスの条件は、放電パルス幅 t e が 8 μ s 、ピーク電流値 i e が 1 0 A と比較的小さな条件を使用している。

同一の電極を使用しても、エネルギーの大きなパルス、例えば、放電パルス幅 t e が 6 0 μ s 程度の条件では、放電エネルギーが大きく(約 7.5倍)なることから、空間率が大きくなり、同一電極でも放電パルス条件によっては空間率が異なることが証明された。

1μm以下のCo粉末から構成される電極の場合、放電パルスの条件は、放電パルス幅20μs以下、ピーク電流値30A以下がよく、より好ましくは、放電パルス幅10μs程度、ピーク電流値10A程がよい。

これ以上大きくなると、被膜中に空間が増えたり、クラックが増えたりするので 望ましくない。

[0020]

本実施の形態では、粒径 1μ 以下の金属または金属の合金の粉末を圧粉体の電極として用いたことにより、形成される厚膜の緻密度が増し、空間のほとんど存在しない被膜を形成できるようになる。そして、そのように形成された被膜は極めて強固である。

[0021]

以上のように粒径を小さくして 1μ m以下にすることで、緻密な被膜を形成できたが、すべての粉末が 1μ m以下を満たす必要はない。

粒径がこの粒径より2倍以上の粉末が、例えば、20%程度まで混入されていても、緻密な被膜を形成する上では問題がなかった。

逆に少量の粒径の大きな粉末を混入することで、以下のような問題を解決することができることがわかった。

すなわち、 1μ m以下の微細な粉末を圧縮成形すると、プレスの圧力を開放した時点で、成形体である電極の体積が大きく膨張する。

ところが、少量の大径粉末を混入することにより、この体積の膨張を抑えることができた。ただし、大径の粉末を多くしすぎると、被膜の緻密性などに問題が生じるので、混入する大径の粉末の割合は体積で20%程度がよいようである。すなわち、1μm以下の粉末は80%程度以上は必要である。

[0022]

実施の形態 2.

発明者らの実験により、パルス放電による厚膜の形成の際には、前述のように 金属成分を主成分とした材料を電極としているが、油を加工液とする場合には、 炭化物を形成しやすい材料が電極中に大量に含まれていると、油中の炭素と反応 して炭化物になってしまい厚膜を形成しにくいということが見出され、数 μ m程度の粉末を使用して製造した電極により被膜を形成する場合には、Co (コバルト)、Ni (ニッケル)、Fe (鉄) などの炭化物を作りにくい材料を該電極中 に含ませることにより、緻密な厚膜を形成することができるようになった。

[0023]

ところが、電極に使用する粉末の粒径を小さくし、1 μ m程度以下にすると、 炭化物を作り易い金属、例えばM o (モリブデン) の粉末のみからなる電極を用 いても厚膜が形成できるようになることがわかった。

なお、この時のパルス条件は、放電パルス幅 t e が 8 μ s 、ピーク電流値 i e が 1 0 A と比較的小さな条件を選択した。

被膜を分析した結果、 4μ m程度の粒径の大きなMo粉末からなる電極を用いて形成した被膜は、炭化モリブデンがほとんどで金属モリブデンがほとんど含まれていなかったのに対し、粒径の小さなMo粉末(0.7μ m)からなる電極を用いて形成した被膜には金属の状態のモリブデンが多く含まれていることがわかった。

ここでは、詳細のデータは省略するが、以上の結果は、X線回折のMoのピークと、炭化モリブデンのピークとの高さの比較から判断した結果である。

[0024]

上述したように、厚膜の形成できるためには、被膜中に炭化物などになっていない金属の状態の成分が含まれる必要があるが、粒径を小さくすることで、炭化物になり易い金属でも炭化しない状態で被膜になることができることが実験から証明された。

この原因は、まだ明らかでないところも多いが、粒径を小さくすることで、緻密な被膜を形成するための放電パルスのエネルギーが小さくなり、その小さなエネルギーでは電極材料を炭化するのに十分ではないため、電極の材料が炭化せずに被膜となるではないかと考察される。

本実施例では、モリブデンの場合について述べたが、同様にCr (クロム)、W (タングステン)、Zr (ジルコニウム)、Ta (タンタル)、Ti (チタン)、V (バナジウム)、Nb (ニオブ) などの金属でも同様である。

ただし、Tiは極めて炭化しやすい材料であり、不可能ではないが、他の金属と 比べて厚膜を作り難かった。

また、微粉末とすることで、酸化しやすくなるため、酸化しやすい金属、特に、Cr、Tiは電極を成形するまでに、粉末を徐酸化させておく必要がある。酸化していない粉末を扱うと、急激に酸化することによる不具合が発生するからである。

[0025]

本実施の形態では、このような実験により得られた事象に基づき、炭化しやすい金属であっても、粒径 $1~\mu$ 以下とし所定の加工条件で表面処理加工を行うことで、電極材料が炭化される割合を少なくし、緻密な厚膜を形成することができる。

そのため、厚膜にできる材料の範囲を広げることができ、Co、Ni、Feなどをベースとした金属に限らず、緻密な厚膜を形成することができる。

[0026]

【発明の効果】

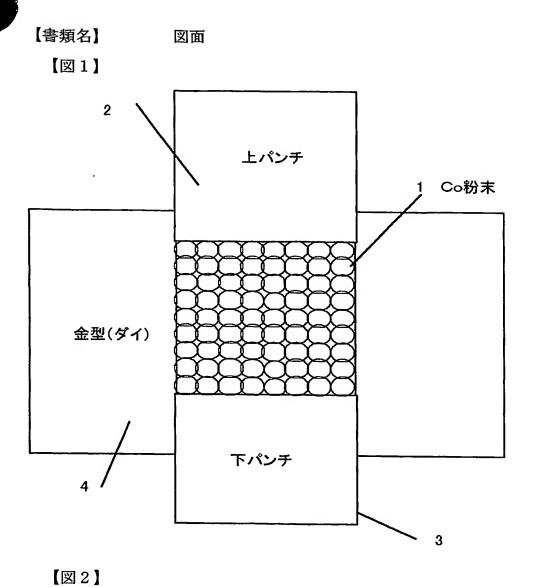
本発明に係わる放電表面処理用電極を使用すると、均一で緻密な厚膜を形成することができる。

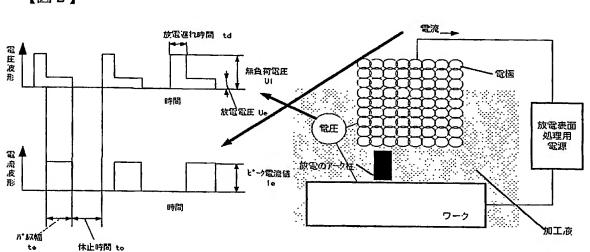
【図面の簡単な説明】

- ページ: 12/E
- 【図1】 放電表面処理用電極製造のためのプロセスを示す図である。
- 【図2】 放電発生時の電圧波形及び電流波形を示した図である。
- 【図3】 電極の粒径と被膜の空間率との関係を示す図である。
- 【図4】 粒径0.7 μ mのC o 系合金粉末の電極により形成した被膜の断面写真を示す図である。
- 【図5】 航空機用ガスタービンエンジンのタービンブレードを説明する図である。
- 【図6】 粒径 6μ mと 1μ mの粉末を混合した粉末を使用した電極により形成された被膜の断面写真である。
 - 【図7】 放電表面処理を行なう様子を示す図である。

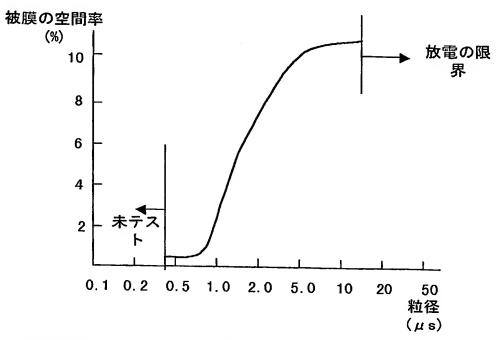
【符号の説明】

Co粉末、2 上パンチ、3 下パンチ、4 ダイ。





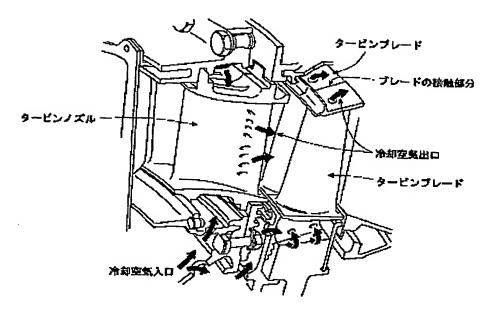




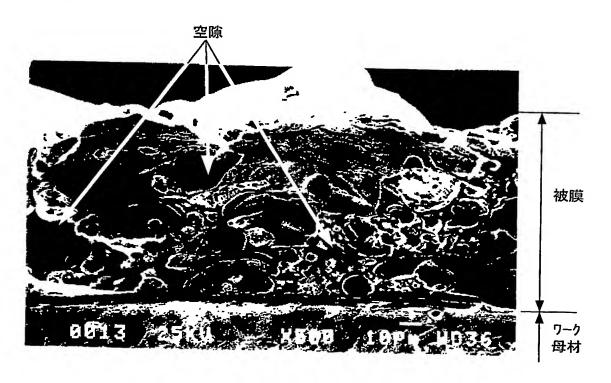
[図4]





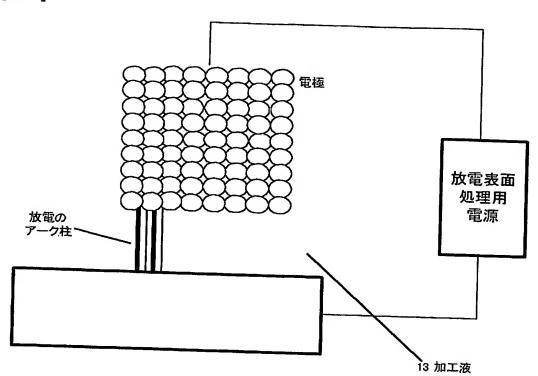


【図6】











【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 均質で緻密な被膜をパルス状の放電を利用して形成する。

【解決手段】 金属粉末または金属の化合物の粉末、或いはセラミックスの粉末を圧縮成形した圧粉体を電極として、加工液中において電極とワークの間にパルス状の放電を発生させ、そのエネルギにより、ワーク表面に電極材料あるいは電極材料が放電エネルギにより反応した物質からなる被膜を形成する放電表面処理において、粒径の平均値 1μ m以下の粉末を電極材料として形成した電極を用いて放電表面処理を行う。

【選択図】

図 1



特願2003-166015

出願人履歷情報

識別番号

[000006013]

1. 変更年月日

1990年 8月24日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

氏 名

三菱電機株式会社



特願2003-166015

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000000099]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

1990年 8月 7日 新規登録 東京都千代田区大手町2丁目2番1号 石川島播磨重工業株式会社